

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-251574
(43)Date of publication of application : 09.10.1990

(51)Int.CI. C09C 1/62
B05D 1/04
B05D 5/06
B05D 7/24
C09D 5/38
C09D 5/46

(21)Application number : 01-073213 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
(22)Date of filing : 25.03.1989 (72)Inventor : TAKAGI TAKESHI
NAKAMURA MOTOHIKO

(54) METALLIC PIGMENT FOR METALLIC COATING COMPOUND COMPOSITION, METALLIC COATING COMPOUND COMPOSITION AND ELECTROSTATIC COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject pigment capable of preventing leaks even in blending with a coating compound used in electrically atomizing coating, having excellent coating workability by reacting metallic powder with a polyamine and a polyisocyanate to treat the surface of metallic powder.

CONSTITUTION: Metallic powder (e.g. aluminum, stainless steel or copper) is reacted with a polyamine (e.g. ethylenediamine or xylylene diamine) and a polyisocyanate (e.g. tolylene diisocyanate or isophorone diisocyanate) so that the surface of the metallic powder is treated to give the objective pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-251574

⑬ Int. Cl.⁶

C 09 C	1/62
B 05 D	1/04
	5/06
	7/24
C 09 D	5/38
	5/46

識別記号	厅内整理番号
P B M	7038-4 J
H	6122-4 F
1 0 1	A 6122-4 F
3 0 3	C 8720-4 F
P R F	6779-4 J
P S C	6779-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月9日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 メタリック塗料組成物用金属顔料、メタリック塗料組成物および静電塗装方法

⑯ 特 願 平1-73213

⑰ 出 願 平1(1989)3月25日

⑱ 発明者 高木 執 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑲ 発明者 中村 元彦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑳ 出願人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

㉑ 代理人 弁理士 松本 武彦

明細書

1. 発明の名称

メタリック塗料組成物用金属顔料、メタリック塗料組成物および静電塗装方法

2. 特許請求の範囲

1 ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表面が処理されてなるメタリック塗料組成物用金属顔料。

2 金属顔料が配合されたメタリック塗料組成物において、前記金属顔料が、ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表面が処理されてなる金属顔料であることを特徴とするメタリック塗料組成物。

3 金属顔料が配合されたメタリック塗料組成物を静電塗装するにあたり、前記金属顔料として、ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表面が処理されてなる金属顔料を用いることを特徴とする静電塗装方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、絶縁抵抗が大きく、メタリック塗料組成物に用いられる金属顔料に関する。また、この発明は、静電塗装が可能なメタリック塗料組成物に関する。さらに、この発明は、メタリック塗料組成物を用いた静電塗装方法に関する。

(従来の技術)

塗装の自動化、塗着効率の向上による資源の有効利用の点から、冷蔵庫、自動車等の金属製品の塗装には静電塗装法が用いられている。

この静電塗装方法は、たとえば、スプレーガンと被塗物の間に30kV以上の電圧をかけるため、塗料が導電体でないことが必須の条件となるが、塗料中にアルミニウム等の金属粉が配合されているメタリック塗料においては、塗料中を電気が流れというリーグ現象がしばしば発生する。

ここに、リーグ現象とは、塗料中に配合された薄片状の金属粉が連続(ブリッジ)して回路を形成し、電気を通すことをいう。

リーグ現象がおきると、スプレーガンと被塗物間の電圧が急激に低下し、塗料に有効な電荷が付

与されなくなり、塗膜効率が著しく低下したり、極端な場合は火災の発生原因となり、塗装を満足に行えなくなる。最近、公害防止、省資源の目的で多用され始めたハイソリッド型塗料はビニル樹脂が低分子量で粘度が低いためか、金属粉が沈澱しやすく、耐リーク性が非常に低下し、静電塗装の問題点となっている。

これまで、リーク性を改善する方法としては、塗料中の溶剤組成の変更による塗料の電気伝導度調整や、沈降防止剤、増粘剤の使用による金属粉の沈降防止、あるいは、金属粉の表面に有機化合物の皮膜を形成して導電性を低下させるなどの各種手段が用いられてきた。

たとえば、特開昭56-100865号公報では、アルミニウム粉をミネラルスピリットなどの石油系有機溶剤に分散させてスラリーとし、このスラリーにN-β(アミノエチル)アーミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシリコン化合物で3~12時間程度表面処理することにより、絶縁抵抗の高い金属顔料とすることが提案

されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、従来のリーク防止策は、いずれも十分な効果が得られなかったり、塗料の粘性挙動や金属粉の配向を変化させるため、ライン適性や仕上がり外観に好ましくない影響を及ぼすなどの問題点が残っていた。

また、前記アミノシリコン化合物によりアルミニウム粉を表面処理するには、処理時間が長くなり、手間がかかるという問題点がある。

そこで、この発明は、絶縁抵抗が高く、電気的に導電する塗装方法に用いる塗料に配合されてもリークの発生を防止することができるメタリック塗料組成物を提供することを第1の課題とする。この発明は、電気的に導電する塗装方法に用いられても、同塗装時に発生するリークを防止して、塗装作業性を確保できるメタリック塗料組成物を提供することを第2の課題とする。さらに、この発明は、静電塗装において、塗装作業性が確保され、所期の塗膜が形成される塗装方

法を提供することを第3の課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

発明者らは、リーク性を防止する有効な塗料組成、塗装方法について脱意研究した結果、塗料中に配合される金属粉をあらかじめポリアミンと接触させ、しかる後にポリイソシアナートを加え、ポリアミンとポリイソシアナートを反応させる処理を実施することでリーク性を大幅に改善できることを見出し、さらに研究を進めてこの発明を完成了。

すなわち、上記第1の課題を解決するために、請求項1記載の発明にかかるメタリック塗料組成物用金属顔料（以下、単に「金属顔料」と言う）は、ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表面が処理されてなるものとされている。

上記第2の課題を解決するために、請求項2記載の発明にかかるメタリック塗料組成物は、配合されている金属顔料が、ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表

面が処理されてなる金属顔料であることを特徴とする。

上記第3の課題を解決するために、請求項3記載の発明にかかる静電塗装方法は、金属顔料が配合されたメタリック塗料組成物を静電塗装するにあたり、前記金属顔料として、ポリアミンおよびポリイソシアナートを反応させることにより金属粉の表面が処理されてなる金属顔料を用いることを特徴とする。

請求項1記載の発明にかかる金属顔料は、たとえば、つぎのようにして製造される。すなわち、容器中に一定量の溶剤を入れ、ディスパーで攪拌しながら、金属粉を加えて均一に混合する。この中にポリアミンを加え、数分間攪拌した後、ポリイソシアナートを加え、ポリアミンとポリイソシアナートとを反応させる。通常、この反応は、室温で30分間攪拌すれば充分完結する。このようにして金属粉の表面に、ポリアミンとポリイソシアナートの反応物の皮膜が形成されてなる金属顔料が得られる。ここで、ポリアミンとポリイソシ

アノートとの添加順序は、両者の反応生成物と金属粉との密着性を考慮するのであれば、いずれが先であってもよく、両者同時であってもよい。なお、金属粉との密着性（または親和性）点からボリアミンを先に加えておく方が好ましい。

この金属錯料を用いてメタリック塗料組成物を調製し、たとえば、30kV以上の電圧を印加しながら静電塗装することにより、従来問題となっていた静電塗装時のリーク性が大幅に改善され、実用上何ら問題がなくなる。すなわち、メタリック塗膜が静電塗装により、容易に形成することができる。

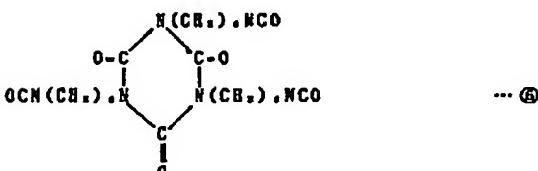
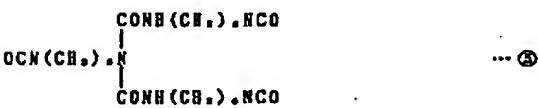
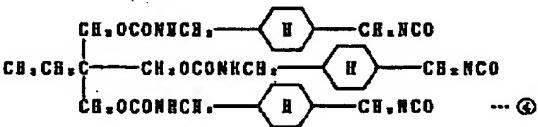
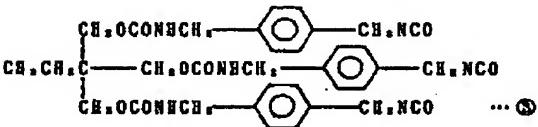
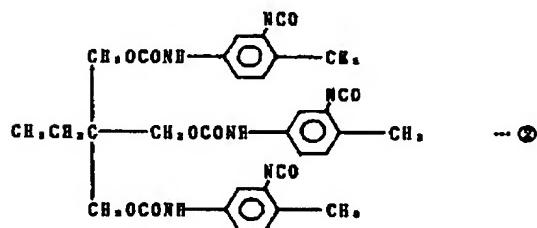
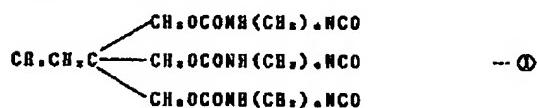
前記ボリアミンとしては、分子中に一級アミノ基 ($-NH_2$) または二級アミノ基 ($-NH-$) を2個以上持つ化合物であれば特に制限はなく、エチレンジアミン、1,3-ブロビレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ベンタエチレングヘキサミン、ビスアミノプロビルビペラジン、ジスアミノビリジン、キシ

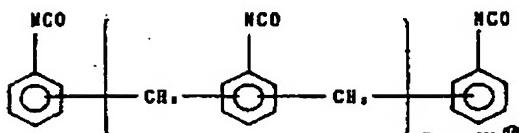
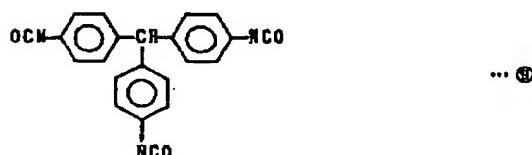
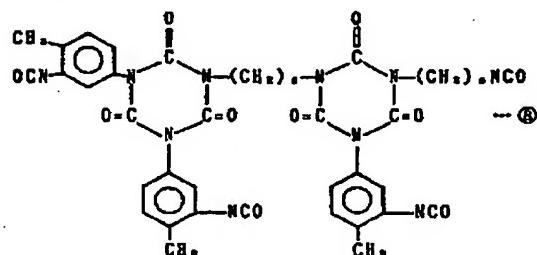
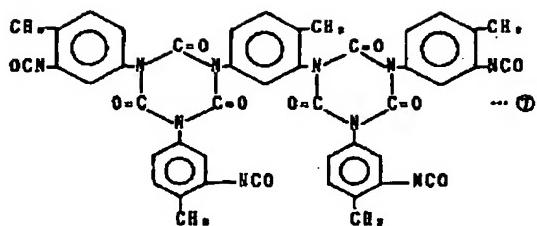
リレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ポリエチレンイミン等が、それぞれ、単独で使用されたり、または、複数で併用されたりする。

なお、この発明において、金属粉の表面処理にボリアミンを用いて、ボリオールを用いないのは次の理由による。すなわち、アミンは、塩基性のため、アルミニウムなどの金属粉表面と反応（またはアルミニウムなどの金属粉表面に吸着）するが、ボリオール（またはアルコール）は中性のため、アルミニウムなどの金属との相互作用が少なく、少しの力で剝離しやすいためである。

前記ボリイソシアナートとしては、分子中に遊離の $-NCO$ 基（イソシアナート基）を2個以上含有する化合物であり、たとえば、トリレンジイソシアナート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、キシレンジイソシアナート (XDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI)、水素化MDI、水素化TDI、水素化XDI、イソホロンジイソシアナ

ート、前記イソシアナートとボリオールを反応させて得られる下式①～④の化合物、ジイソシアナートからピューレット反応によって得られる化合物（下式⑤）、ジイソシアナートの環形成によって得られる下式⑥～⑨の化合物、さらに、下式⑩～⑫で示される化合物等が使用できる。これらは、それぞれ、単独で使用されたり、または、複数併用されたりする。





(式中のnは1~4の整数である)

ポリアミンとポリイソシアナートは、反応生成物の分子量が10000以下となるよう量比を調整して用いるのが好ましく、同分子量が1000以下となるようにするのがより好ましい。これは、前記反応生成物の分子量が高くなるほど、塗料粘度への寄与が大きくなり好ましくないからである。通常、前記反応生成物が分子量1000以下の場合、塗料粘度への影響は無視できる。また、分子量を大きくしてもリーク防止効果はないため、特にメリットがない。前記のような分子量の調整は、ポリアミンまたはポリイソシアナートを過剰に加えること、すなわち、ポリアミンの一級または二級アミノ基1個に対して、ポリイソシアナートのイソシアナート基が1個より多いか、または、少なくなるようにすることで容易に行うこと

ができる。

ポリアミンとポリイソシアナートとの反応生成物は、金属粉に対して0.5~20重量%（以下、「重量%」を単に「%」と記す）の割合が好ましく、1~5%の割合がより好ましい。0.5%未満では、リーク防止効果が充分でなく、また、20%を越えると、アミノ基が親水性であるため耐水性、耐候性が悪くなったり、硬化反応の食塩膜として働き硬化不足をきたしたりする場合があるため好ましくない。通常、前記反応生成物が金属粉に対して2~5%であれば、リーク性は全く問題ないレベルまで改良される。

この発明の金属顔料に用いる金属粉としては、メタリック塗料に使われているものであれば、材質、形状などに特に限定はない。たとえば、アルミニウム、ステンレス、鋼などの、細片、箔、粒などが挙げられる。金属の細片または粒状粉を機械的方法、たとえば、スタンブルミル法、乾式ボールミル法、湿式ボールミル法、アトライター法、振動ボールミル法などにより数%の磨碎助剤とと

もに磨碎して得られた金属粉を磨碎助剤とともに、上記ポリアミンおよびポリイソシアナートによる表面処理に供してもよい。前記磨碎助剤としては、たとえば、脂肪酸、脂肪族アミンなどが使用されている。また、前記磨碎処理の際に、上記ポリアミンおよびポリイソシアナートによる表面処理を行うようにしてもよい。金属粉は、金属粉のみの状態で使用されてもよいが、金属粉を溶剤中に分散させたものを使うことが可能であり、溶剤中に分散させたものを使うことが多い。また、金属粉がアルミニウム粉の場合、一般にステアリン酸などで表面処理されているが、このように処理されたものも使用可能である。

また、請求項2の発明にかかるメタリック塗料組成物は、前記金属顔料以外の組成に制約はなく、塗料として通常使用される、樹脂、添加剤、着色顔料、体质顔料、溶剤など従来から使用されているものがそのまま適宜選択して配合される。これらの配合物を通常の方法により、できるだけ均一に混合して、同混合物をそのまま、または、適

当なシンナーで希釈して塗装に供する。請求項2の発明にかかるメタリック塗料組成物の塗装方法は、スプレー塗装などでもよいが、静電塗装を行うようにすると、上述したように、被塗物への密着効率が高く、塗料の使用量がエアースプレーなどに比べて少なくてすむという利点がある。

請求項3の発明にかかる静電塗装方法は、たとえば、霧状になった塗料粒子に数十kV程度の高電圧を印加して、前記塗料粒子に静電気を帯びさせて被塗物に付着させて塗膜を形成させるものである。この塗装方法では、塗料として請求項2の発明のメタリック塗料組成物を用いるのでつぎのような利点がある。すなわち、この塗料組成物は、上記のようにこれに含まれている金属顔料の電気絶縁性が良好であるので、高電圧印加時にもリークが起こりにくく、容易に密着を形成する。しかも、メタリック塗料ではない通常の塗料を用いるときと同じ静電塗装装置を利用することができる。得られた塗膜は、金属顔料の金属光沢により、メタリック塗料独特の外観を呈する。

なお、被塗物としては、上記のような金属製品が挙げられるが、これに限定するものではない。また、被塗物は、前記静電塗装に先立ち、下塗りや前処理などが施されていてもよい。

【作用】

ポリアミンとポリイソシアナートとを反応させることにより、金属粉の表面にその反応物からなる皮膜が形成される。この皮膜は、電気絶縁性に富むので、金属粉の間の電気伝導度を低くし、しかも、金属との密着性に優れているので、塗料調製時や塗装時などに擦られても容易には剥離しない。また、前記皮膜は、透明であるので、金属顔料の特徴である金属光沢の発現を妨げない。

金属顔料として、上述のように電気絶縁性に優れた金属顔料を配合したメタリック塗料組成物は、静電塗装など電気的に密化する塗装方法に用いられたときに、容易に塗装される。これは、金属粉同士間の電気絶縁が確保されているので、金属顔料のブリッジが生じたとしてもリークが発生しにくいからである。また、前記金属顔料が塗料中

で沈降しにくいため、ブリッジを作りにくいという効果も得られる。しかも、前記メタリック塗料組成物は、特別な配合剤を添加する必要がないので、塗料の粘性挙動の変化を招かず、ライン適性や仕上がり外観に悪影響を及ぼさない。

上記のようなメタリック塗料組成物を用いて静電塗装を行うと、リークが発生しにくく、作業が容易であり、しかも、仕上がり外観の良好なメタリック塗膜が得られる。

【実施例】

以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

一実施例1—

アルベースト7130N（東洋アルミニウム製アルミニウムベースト：平均厚み約0.1mmで平均粒径数10μのフレーク状アルミニウムを約64%、表面処理剤（ステアリン酸）数%、溶剤（ミネラルスピリット／ソルベントナフサ）約35%）5重量部（以下、「重量部」を単に「部」と記

す）を容器に入れてディスパーで攪拌しながら、テトラエチレンベンタミン0.05部を加え、2分後、4.4-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）（水素化MDI）0.14部を加え、30分間攪拌して処理した。これにより、ポリアミンとポリイソシアナートとの反応物がアルミニウム粉表面に付着して皮膜を形成していると推定される。なお、ここまで操作は、室温で行った。しかも、上記処理時間は、上述の特許公開公報記載のアミノシラン化合物による処理時間よりも短いものであった。

さらに、攪拌しながら、ダイヤナールHR584（三麦レイヨン製アクリル樹脂）4.5部、ユーパン20N-60（三井東京化学製n-ブチル変性メラミン樹脂）8.0部、シアニンブル-G-314（山陽色漆製フタロシアニン系顔料）0.1部、トルエン35.0部、ブタノール7.0部を加え、均一に溶解してベース塗料を調製した。

このベース塗料を、トルオール／ブタノール／ソルベツ150（エクソン化学製）=5/1/

4 (重量比) の混合溶媒からなるシンナーで希釈し、#4 フォードカップで粘度を 14 " に調整した。この粘度調整をした塗料を日本ランズバーグ社製静電塗装機 R E A ガンにセットし、印加電圧 6.0 kV、塗装空気圧 0.5 kg/cm²、吐出量 600 ml / 分で塗装した。このとき、塗装機とタンクとの間をつなぐペイントホースの長さを変えてみた。その結果、ペイントホース長 20 cm 以上でリークは認められず、良好な塗膜が得られた。

—実施例 2—

実施例 1において、テトラエチレンベンタミンの量を 0.1 部とし、4.4-メチレンビス(シクロヘキシリソシアナート)の量を 0.28 部としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてベース塗料を作製した。

このベース塗料を実施例 1 と同様にして静電塗装したところ、ペイントホース長 10 cm 以上でリークは認められず、良好な塗膜が得られた。

—実施例 3—

実施例 1において、ポリアミンとしてヘキサメ

チレンジアミンを 0.034 部、ポリイソシアナートとしてピューレット構造を持つヘキサメチレン -1,6-ジイソシアナートのトリマー、すなわち、タケネート D-165N-90CX (武田薬品工業製) を 0.18 部使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてベース塗料を作製した。

このベース塗料を実施例 1 と同様にして静電塗装したところ、ペイントホース長 20 cm 以上でリークは認められず、良好な塗膜が得られた。

—比較例—

実施例 1において、アルペースト 7130N をポリアミンおよびポリイソシアナートで処理せずそのまま用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてベース塗料を作製した。

このベース塗料を実施例 1 と同様にして静電塗装したところ、ペイントホース長 40 cm でリークが発生した。

なお、実施例 1 ~ 3 で得られた各塗膜は、エアースプレーにより得られたメタリック塗膜と同等のメタリック感を呈することが、目視により確認

できた。

〔発明の効果〕

請求項 1 記載の発明にかかる金属顔料は、以上に述べたように、表面がポリアミンおよびポリイソシアナートで処理されているので、電気絶縁性に優れている。このため、静電塗装用の塗料に配合されても、リークが発生しにくい。

請求項 2 記載の発明にかかるメタリック塗料組成物は、以上に述べたように、金属顔料として、表面がポリアミンおよびポリイソシアナートで処理された金属顔料が用いられているので、静電塗装の際にリークを起こしにくく、良好な塗膜を形成できる。

請求項 3 記載の発明にかかる静電塗装方法は、以上に述べたように、金属粉表面がポリアミンおよびポリイソシアナートで処理されてなる金属顔料が配合されたメタリック塗料組成物を用いて静電塗装を行うので、リークが生じにくく、容易に良好な塗膜を形成することができる。

代理人弁理士 松本武彦